

A6

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-139006

(43)Date of publication of application : 13.05.1992

(51)Int.CI. C01B 13/14
C01G 23/053
C03B 8/02

(21)Application number : 02-258184

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 27.09.1990

(72)Inventor : AKIYAMA ZENICHI

(54) FORMATION OF MONOLITH**(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a stable monolith free from cracks by adding fine particles having the same compsn. as the monolith to a partially hydrolyzed sol for forming a monolith and then calcining the sol.

CONSTITUTION: Water and alkali or acid are added to a mixture of a hydrolyzable compd. of group I-IV elements (e.g. tetra-methoxysilane) and ethyl alcohol, and the mixture is made to react at the temp. range from room temp. to 80° C in a reflux flow to obtain a partially hydrolyzed sol for forming a monolith having 10-100cp viscosity. Then, fine particles of $\leq 5\text{ }\mu\text{m}$ average particle diameter having the same compsn. as this monolith (e.g. SiO₂) are added by 50-1000wt.% to the sol, which is then heated to make a gel and then calcined.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑯日本国特許庁 (JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報 (A)

平4-139006

⑬Int.Cl. 5

C 01 B 13/14
C 01 G 23/053
C 03 B 8/02

識別記号

府内整理番号

Z

2104-4G
7158-4G
6971-4G

⑭公開 平成4年(1992)5月13日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

⑮発明の名称 モノリス形成方法

⑯特 願 平2-258184

⑰出 願 平2(1990)9月27日

⑱発明者 秋山 善一 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

⑲出願人 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号

⑳代理人 弁理士 友松 英爾

明細書

1. 発明の名称

モノリス形成方法

2. 特許請求の範囲

- ゾルーゲル法でモノリスを形成する作成方法において、モノリスと同じ組成を有する微粒子をモノリス形成用部分加水分解ゾルに加えた後焼成することを特徴とするモノリス形成方法。
- 前記部分加水分解ゾルに加えられる微粒子はその臨界表面張力が50 dyn/cm以下で、その平均粒径が5 μm以下のものである請求項1記載のモノリス形成方法。
- 前記モノリスおよび微粒子は、アルコキシ化合物の加水分解より形成されるものである請求項1または2記載のモノリス形成方法。
- 発明の詳細な説明

〔従来技術〕

ゾルーゲル法では、金属の有機および無機化合物の液相から、化合物の加水分解、重合によ

って液相を金属酸化物または水酸化物の微粒子が溶解したゾルとし、さらに反応を進ませてゲル化し、できた多孔質のゲルを加熱して非晶質、ガラス、多結晶を作成する方法であり、その特徴は以下にまとめられる。

- ガラスやち密に焼成した多結晶セラミックスが比較的低温で生成する。
- 製品の均質性が高い。
- 新しい組成のガラスやセラミックスが得られる。
- 微粒子からなり、かつ粒径の揃ったセラミックスを合成することができる。
- スパッタ、CVDなどの気相法に比べ、生産性の向上が期待できる。

このような利点がある反面、懐柔ゲルから乾燥ゲルに焼成する時など、体積の変化をともなうためにき裂を生じる場合があり、ゾルーゲル法によるガラス、セラミックスの製法を困難にしている。

そのき裂の防止法としては、

1. 連続細孔を大きくする、
2. 乾燥中に細孔が小さくなるのを防ぐ、
3. 超臨界条件下で乾燥する、
4. 凍結乾燥する、
5. 乾燥の後期に溶媒の表面張力が小さくなるように溶媒を選ぶ、
6. 乾燥の途中で溶媒を非水溶液にする、

等の6つの対策が挙げられるが、これら対策はすべて出発物質のアルコキシド化合物を限定したり加水分解条件を限定したりして本来、ゾルーゲル法の持っているメリットを制約してしまうものが多い。

き裂の発生メカニズムは以下のように説明できる。ゲル化したばかりの温潤ゲルは、溶媒の蒸発にともない体積収縮する。さらに蒸発が進行することで、表面のみが内部に較べて溶媒が不足するため、表面層にのみ引張応力が働き、表面層のみの収縮がおこる。この表面層をミクロ的に見ると、シロキサン骨格中に溶媒がメニスカスを形成し存在している。この時の毛管力

り、本発明では1つの化学式で示されるバルク体のことである。

ゾルーゲル法で前記モノリスが形成される物質はすべて本発明の対照物である。従って、金属有機化合物（アルコキシド化合物）を出発材料とし、換算すれば、下記周期律表中太枠内のすべての元素の酸化物があげられる。

（以下余白）

の大きさ ΔP は式(1)で示される。

$$\Delta P = P_r = \frac{2 \gamma \cdot \cos \theta}{r} \quad \dots (1)$$

r : 毛管の半径

γ : 表面張力

θ : 接触角

本発明の目的はゾルーゲル法でモノリスを作成するにあたり、出発物質のアルコキシド化合物、及び加水分解条件に制約を加えることなく、き裂の生じない安定したモノリスを製造することである。その方法として、部分加水分解ゾルに、モノリスと同じ組成の微粒子を加えて、焼成することである。

【構成】

本発明は、ゾルーゲル法でモノリスを形成する作成方法において、モノリスと同じ組成を有する微粒子をモノリス形成用部分加水分解ゾルに加えた後焼成することを特徴とするモノリス形成方法に関する。

モノリス(monolith)とは單一体を意味してお

H	He
Li	Be
Na	Mg
K	Ca
Rb	Sr
Cs	Ba
Fr	Ra
La	Pr
Th	Pa
Ce	Pr
Pa	U
Eu	Pu
Gd	Am
Tb	Cm
Dy	Bk
Ho	Cf
Er	Es
Y	Tb
Nb	Dy
Mo	Ho
Tc	Er
Ru	Am
Pd	Cm
Ag	Bk
Cd	Cf
In	Es
Sn	Am
Te	Cm
I	Bk
Xe	Cf
He	Rn

表-1 アルコキシドを形成する元素（太枠内）

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Tb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Hd	No	Lr	

とくに、本発明は、第Ⅰ～Ⅳ族元素の加水分解性化合物、例えば第Ⅰ～Ⅳ族元素のアルコキシドを加水分解して第Ⅰ～Ⅳ族元素の水酸化物および／または酸化物を含むゾル、さらには部分加水分解ゾルとし、得られた部分加水分解ゾルを焼成してモノリスを形成するにあたり、ゾルまたは部分加水分解ゾルの段階で、モノリスと同一組成の微粒子を添加するものである。モノリスと同一組成の微粒子とは、モノリスが SiO_2 の場合には SiO_2 の微粒子を、モノリスが TiO_2 のときは TiO_2 の微粒子を意味する。

なお、金属有機化合物（アルコキシド）は常温に於て液体であることが望ましい。従って、メチル（メトキシ）、エチル（エトキシ）、ブロピル（プロポシキ）、ブチル（ブトキシ）のC数4までのものが好ましい。とくに代表的なものはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどである。反応系には表面張力を減少させるためジメチルホルムアミドのような溶媒を使用することがある。

cp以下、好ましくは30～70cp、とくに50cp程にアルコキシド液体がなった時である。10cp以下の溶液が高粘度に変化する時、分子形状に見られる変化は、例えば、シリコンのアルコキシドの場合、ある程度の $\text{Si}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{Si}}}-\text{Si}-\text{O}$

クラスターを急速に形成しており、このような状態では、分子内強度もつよくなり、クラック等、機械的強度も増している。この状態を部分加水分解状態と呼ぶ。

すなわち、微粒子を加える時期は、部分加水分解を行って粘度が前述の範囲になったときである。チタンアルコキシドをはじめ他の金属アルコキシドの場合も同様である。

また、加える微粒子の量は、溶媒を乾燥させて得られる乾燥ゲルの重量に対して、加える微粒子の重量は、50～1000%、好ましくは100～200%である。

前記部分加水分解ゾルに加えられる微粒子はその臨界表面張力が50 dyn/cm以下、好ましくは30 dyn/cm以下で、その平均粒径が5 μm以下、好ましくは1 μm以下、とくに好ましくは50 nm以下のものであることがのぞましい。

つぎに、微粒子の添加時期について説明する。

金属アルコキシドは、時間の経過とともに、加水分解と縮合が進行することで、ゾル状態からゲル状態に変化する。この時粘度は時間経過とともに上昇する。

従って微粒子の添加時期は、流動性の失った時点では、均一に混合しないため、ゲル状態以前に添加しなければならない。

一方、出発液すでに加えておくことは、あまり得策ではない。というのは、溶媒中に均一分散させる必要があるからである。たとえ微粒子の粒径が1 μm程のコロイダル粒子であっても、溶媒内で凝集し、2次粒子形成後、液相と分離してしまうからである。

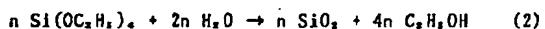
では、いつ加えるかというと、10cp以上100

【実施例】

実施例1

SiO_2 を作製する例を示す。

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 1 mol、エチルアルコール2 molを添加して混合溶液をつくる。次に加水分解に必要な水、触媒としての酸またはアルカリ（この場合 HCl ）を添加して出発溶液を調整する。この出発溶液を室温～80°Cで還流下で反応させ部分加水分解ゾルとする。この時の反応は式（2）で示される。



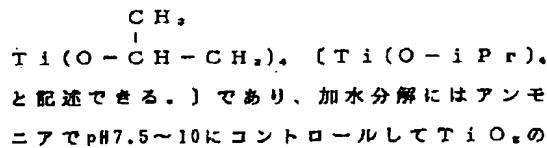
このままの部分加水分解ゾルを乾燥してしまうと毛管力によりき裂が生じてしまうので、本発明では臨界表面張力を50 dyn/cm以下、好ましくは30dyn/cmにコントロールした平均粒径2 μmの SiO_2 微粒子を添加した。その添加量は、乾燥ゲルに対し200wt%である。この臨界表面張力のコントロールには、シランカップリング剤の例としてヘキサメチルジシラザンを使用した。この微粒子添加作用は、ゾルーゲルに

より形成されたシロキサン骨格を強化することと、前述の(1)式で示されているθ；接触角を大きくさせ($\cos \theta \rightarrow 0$)、結果として毛管力 ΔP を減少させるものである。

また、シランカップリング剤としてはフッ素系の物質もあるが、焼成段階でバルク内にフッ素が残留するために好ましくないので、フッ素以外の通常のシランカップリング剤を使用することがのぞましい。ついで、湿润ゲルに微粒子を添加させたものを40~120°Cで、乾燥ゲルにした後、800~900°Cで加熱ガラス化を行い石英ガラスを得た。

実施例2

酸化物半導体として有用な TiO_2 モノリスの作成例を示す。出発物質はチタンテトライソプロポキシド、



2倍モルの H_2O を加え室温~80°Cの温度で加水分解、重合を行い部分加水分解ゾルを得る。

次に部分加水分解ゾルに微粒子を添加する。この微粒子は、1μm以下、好ましくは50nm以下の粒径であり、 $Ti(OCH_3)_4$ の加水分解、乾燥、焼成より得られた TiO_2 微粒子である。又、 $Ti(OCH_3)_4$ の加水分解沈殿溶液をそのまま微粒子溶液として使用してもよい。

これら TiO_2 超微粒子を加えた後、80~120°Cで乾燥ゲルにした後、500~600°Cで加熱結晶化を行いアナタース TiO_2 を得た。また、650~750°Cで加熱結晶化を行いルチル TiO_2 を得ることもできる。

ゾル-ゲル法によりモノリスを形成する時に生じるき裂を防ぐことができた。 SiO_2 ガラス基板を作成したところ $40 \times 40 \times 1$ cmの板ができ、従来の溶融法と比較して、2割程コスト安となった。

TiO_2 膜をつくり、これを TiO_2 膜電極の光電気化学的挙動を調べたところ500Wキセノ

ンランプ照射下セルのバイアス電圧1.5Vにおいて、 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2} \sim 30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 程の電流が得られ、単結晶 TiO_2 を使用した場合の1.4~2倍の特性が得られた。

特許出願人 株式会社リコー
代理人 弁理士 友松英爾